

При дальнейшей выдержке растворов ФС, содержащих различное количество едкого натра, увеличение относительной вязкости растворов протекает с близкими скоростями. Установлено также, что добавки едкого натра в количестве 10,0 г и более на 100,0 г ФС приводят к высаливанию ФС из раствора с образованием двухфазной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США 3, 968, 276, 1976.
2. Ш у т о в Г.М. Современное состояние проблемы модифицирования древесины/Экспресс-информ. Сер. Минск: БелНИИТИ, 1979, с. 1—25.
3. Ш у т о в Г.М. Модифицирование древесины термохимическим способом: Обзорн. информ. — Минск: БелНИИТИ, 1982, с. 4—12.
4. ТУ 6-05-1164-81. Фенолоспирты. Технические условия.

УДК 674.04

Г.М.ШУТОВ, д-р техн. наук,
А.С.ГАЛЬПЕРИН (БТИ)

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ДРЕВЕСИНЫ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ СВЧ

Процесс отверждения является важной составной частью модифицирования древесины и влияет на физико-механические и эксплуатационные свойства полученного древесно-полимерного материала. Применение фенолформальдегидных смол, в частности фенолоспиртов (ФС), имеющих невысокую стоимость, позволяет получить модифицированную древесину, которая обладает высокими прочностными свойствами, повышенными атмосферо- и химической стойкостью. Использование древесины мягких лиственных пород и березы для модифицирования дает возможность заменить более дефицитную древесину хвойных и твердых лиственных пород.

Процесс отверждения ФС является сложным поликонденсационным процессом превращения резольной смолы в промежуточный продукт — резитол, а затем в резит — нерастворимый термореактивный полимер.

В работе [1] рассматривался процесс отверждения ФС при конвективном способе подвода тепловой энергии. При этом полагалось, что отверждение протекает как двухстадийная последовательная реакция первого порядка. Были определены кинетические параметры: эффективная энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Однако данный метод расчета кинетических параметров не всегда точно описывает действительный процесс. Отмечается [2], что суммарная реакция конденсации складывается из ряда промежуточных последовательных и параллельных реакций. Полиреактивность ФС обусловлена наличием метилольных групп в орто- и параположении. Кроме того, присутствие в ФС не только моно-, но и ди- и триметилолфенолов приводит к существованию сложного характера реакции конденсации, который способствует образованию полимера трехмерного сетчатого строения. Поликонденсацию в щелочной среде относят к реакциям второго порядка [3], хотя эффективный порядок реакции (ввиду сложного механизма) может отличаться от второго.

Для расчета процесса отверждения необходимо знание кинетических параметров. Для ряда полимеров предлагается описывать [4] кинетику процесса отверждения уравнением

$$d\eta/d\tau = k_0 \exp(-E/RT) f(\eta),$$

где η — степень отверждения (степень завершенности процесса поликонденсации); τ — время, с; k_0 — предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; E — эффективная энергия активации, кДж/моль ; T — температура, К .

Подобное уравнение рассматривается при изучении макрокинетики процессов в химической системе, нагреваемой СВЧ-излучением [5]. При этом полагается, что энергия СВЧ-излучения оказывает только тепловое воздействие на химическую систему и никакого специфического воздействия не существует.

При исследовании отверждения фенолформальдегидных смол может быть принята функция [6, 7]

$$f(\eta) = (1 - \eta)^n,$$

где n — эффективный порядок реакции.

В работе [6] предлагают для определения кинетических параметров использовать графический метод. Однако этот метод обладает невысокой точностью и требует значительного объема экспериментальных данных. Более эффективным является метод расчета, основанный на минимизации специально составленной функции с применением ЭВМ.

Будем полагать, что процесс отверждения фенолоспиртов описывается дифференциальным уравнением

$$d\eta/d\tau = k_0 \exp(-E/RT) (1 - \eta)^n.$$

Особенность применения этого уравнения для отверждения в электромагнитном поле СВЧ заключается в том, что процесс является неизотермическим. Температура модифицированной древесины в процессе СВЧ нагрева непрерывно растет. Это приводит к существенному усложнению расчета кинетических параметров и необходимости применения ЭВМ.

Решение данного уравнения после логарифмирования имеет вид

$$\ln(1 - \eta) = \frac{1}{(-n + 1)} \ln \left[1 + (n - 1) k_0 \int_0^{\tau} \exp(-E/RT(\tau)) d\tau \right].$$

Составим минимизируемую функцию, используя метод наименьших квадратов, по отклонению расчетной функции от экспериментального значения в N точках зависимости $\eta(\tau)$:

$$\psi = \sum_{i=1}^N F_i^2 = \sum_{i=1}^N \left\{ \ln(1 - \eta_{\text{э}i}) - \frac{1}{(-n + 1)} \ln \left[1 + (n - 1) k_0 \int_0^{\tau_i} \exp(-E/RT(\tau)) d\tau \right] \right\}^2;$$

Задача расчета формулируется таким образом: необходимо найти такие величины кинетических параметров E , k_0 и n , чтобы функция ψ имела минимальное значение. Данная задача может решаться различными способами. Например, искомые величины могут быть найдены из решения системы уравнений, полученной из условия экстремума функции нескольких переменных. Тогда система имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^N F_i \frac{\partial F_i}{\partial E} = 0; \\ \sum_{i=1}^N F_i \frac{\partial F_i}{\partial k_0} = 0; \\ \sum_{i=1}^N F_i \frac{\partial F_i}{\partial n} = 0. \end{array} \right.$$

Здесь

$$\begin{aligned} F_i &= \left\{ \ln(1 - \eta_{zi}) - \frac{1}{(-n+1)} \ln \left[1 + (n-1) k_0 \int_{\tau_0}^{\tau_i} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau \right] \right\}; \\ \frac{\partial F_i}{\partial E} &= \frac{k_0 \int_{\tau_0}^{\tau_i} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) \left(-\frac{1}{RT(\tau)}\right) d\tau}{\left[1 + (n-1) k_0 \int_{\tau_0}^{\tau_i} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau \right]}; \\ \frac{\partial F_i}{\partial k_0} &= \frac{\int_{\tau_0}^{\tau_i} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau}{\left[1 + (n-1) k_0 \int_{\tau_0}^{\tau_i} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau \right]}; \\ \frac{\partial F_i}{\partial n} &= \frac{k_0 \int_{\tau_0}^{\tau_i} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau}{(n-1) \left[1 + (n-1) k_0 \int_{\tau_0}^{\tau_i} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau \right]} - \\ &\quad - \frac{1}{(n-1)^2} \ln \left[1 + (n-1) k_0 \int_{\tau_0}^{\tau_i} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau \right]. \end{aligned}$$

Для решения системы уравнений был разработан алгоритм расчета и составлена программа. Расчет проводился на ЭВМ ЕС-1045. В качестве экспериментальных значений использовались данные кинетики процесса отверждения 35 %

раствора фенолоспиртов в древесине березы, а также температуры нагрева пропитанной древесины в электромагнитном поле СВЧ. Температура аппроксимировалась несколькими ломаными прямыми и описывалась прямолинейными зависимостями от продолжительности воздействия энергии СВЧ. Значения кинетических параметров, определенные из расчета, составляют: $n = 1,73$; $k_0 = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$; $E = 73,4 \text{ кДж/моль}$. На рис. 1 приведены расчетная зависимость степени отверждения фенолоспиртов в древесине от продолжительности воздействия поля СВЧ и экспериментальные результаты. Сравнение показывает удовлетворительное совпадение расчетной зависимости и экспериментальных данных.

Как отмечают японские исследователи [7], присутствие древесины может оказать существенное влияние на эффективную энергию активации процесса отверждения фенольной смолы. В зависимости от породы эта величина менялась от 58 до 109 кДж/моль, в то время как при отсутствии древесины она составляла 75 кДж/моль. Предполагается [7], что из древесины выделяют некоторые вещества, которые оказывают каталитическое воздействие на процесс отверждения. Значение энергии активации, определенное для фенолоспиртов, входит в указанный диапазон.

Сравнение расчетной эффективной энергии активации процесса отверждения фенолоспиртов в древесине при нагреве в электромагнитном поле СВЧ и при конвективном способе нагрева [1] ($E = 65,5 \text{ кДж/моль}$) показывает незначительное расхождение данных, что свидетельствует об одинаковом механизме процесса при обоих способах нагрева.

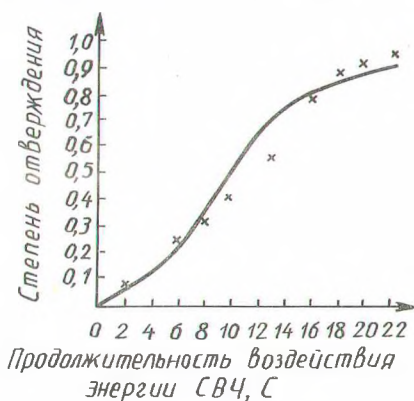


Рис. 1. Зависимость степени отверждения фенолоспиртов от продолжительности воздействия энергии СВЧ.

ЛИТЕРАТУРА

- Ш у т о в Г.М., Г а л ь п е р и н А.С., Э р д м а н М.Э. Особенности расчета процессов отверждения фенолоспиртов и сушки пропитанной древесины. — В кн.: Механическая технология древесины. Минск: Выш. шк., 1984, вып. 14, с. 70—78.
- В о л ч е к И.С., Л у ж к о в Ю.М. Автоматизация производств поликонденсационных смол. — М.: Химия, 1976. — 231 с.
- Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3. — 1110 с.
- М е р ж а н о в А.Г., А б р а м о в В.Г., А б р а м о в а Л.Т. Термографический метод исследования кинетики полимеризации. — Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 4, с. 901—904.
- П о н о м а р е в А.Н., Т а р а с е н к о В.А. Применение СВЧ-излучений для стимулирования химических процессов. — Журн. Всесоюз. химич. об-ва им. Д.М. Менделеева, т. 18, № 1, с. 34—42.
- Изменение сопротивления деформированию фенолформальдегидных реактопластов при их отверждении/Н.И. Басов, В.А. Любатович, В.А. Мионов и др. — Механика полимеров, 1971, № 4, с. 619—623.
- M i z u m a c h i H., M o r i t a H. Activation Energy of The Curing of Reaction of Fenolic Resin in the Present of Wood. — Wood Science, 1975, v. 7, N 3, p. 256—260